

Effects of molecular interactions on photochemical reactions

著者	Komatsu Toshiki
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (B), no. 1503, 1999.3.25
発行年	1999
その他のタイトル	分子間相互作用が光化学反応に与える影響
URL	http://hdl.handle.net/2241/5489

氏 名 (本 籍)	こ まつ とし き 小 松 利 喜 (岩 手 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 乙 第 1,503 号
学位授与年月日	平 成 11 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	Effects of Molecular Interactions on Photochemical Reactions (分子間相互作用が光化学反応に与える影響)
主 査	筑波大学教授 工学博士 古 川 尚 道
副 査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰
副 査	筑波大学教授 理学博士 関 口 章
副 査	筑波大学教授 理学博士 新 井 達 郎

論 文 の 内 容 の 要 旨

近年、水素結合や疎水基相互作用等の分子間の弱い相互作用が化学反応を左右したり、物質の物理的特性を決定する上に重要な働きをしていることが明らかにされている。本論文では特に光化学反応において分子間での電荷移動錯体の形成が反応経路を決める上に重要な働きをしていることを中間体錯体の励起状態の吸収スペクトル、蛍光スペクトルの波長や吸収強度の時間分解スペクトル、溶媒や濃度によるスペクトルの変化を用いて研究した内容をまとめたもので全 4 章から成っている。

第 1 章では熱反応での分子間の弱い相互作用の存在と確認方法、物質の物性や化学反応への影響を述べている。一方光反応では弱い分子間相互作用の中でも電荷移動型錯体形成が特に重要であり、この錯体形成に至る出発分子と錯体の吸収スペクトル、蛍光スペクトルを測定することが、反応の経路を明らかにする上で重要であることを、今までの数少ない研究例と著者の行った研究によりまとめている。また研究の背景、本研究で得られた結果の重要性を統括している。

第 2 章では、光照射による電荷移動を伴う酸素化反応について、ポリメチルベンゼン等を酸素存在下、直接単色光レーザーによる直接光励起により、接触電荷移動 (CCT=Contact Charge Transfer) 対の光反応の追跡を試みたが、励起状態の吸収強度が小さいこと、減衰が早過ぎて観測が不可能であったのに対し、9, 10-ジシアノアントラセンを光増感剤として用いた、ヘキサメチルベンゼン- O_2 系の光照射ではCCT対励起とは異なり、過渡種としてラジカルイオンが観測され、また、メチル基の酸化生成物が主生成物であった。しかし、CCT系ではベンジル型カチオン由来の生成物が得られ、反応により生成物が異なることを明らかにしている。

第 3 章では p-PDA (p-フェニレンジアクリル酸エステル) の光付加、光異性化反応を単量体の場合と PVA (ポリビニルアルコール) に導入したポリマーについて、500w 高圧水銀燈を用い、酸素下での光反応による反応性の違い、反応機構の解明を行っている。ポリマー鎖に導入された p-PDA はモノマーと異なり、325nm 近辺の吸収と共に 430nm 付近に大きな蛍光発光スペクトルが観測できる。またポリマーにおいてはポリマー鎖と溶媒の疎水効果や、ポリマー化による基質 p-PDA の濃縮効果により、p-PDA 間の相互作用が強くなり光照射による錯体形成 (エキシマー) が高い濃度で起こることを示している。本研究で目的とした光レジスト膜への応用として、p-PDA の高導入率の場合は 2 μ m の解像度が得られるが、低導入度では実用的な光レジスト膜を作るには至らなかった。

第 4 章では前章において用いた PVA 導入の反応系では p-PDA の導入率、導入位置を制御できず、電荷移動錯

体の生成に伴う、蛍光スペクトルの考察には限界がある。そこで、p-PDA の導入率や位置の制御が可能なアルキル鎖 ($C_2 \sim C_{12}$) の両末端に p-PDA 基を導入したものを合成し、溶液中、結晶中双方における光反応による電荷移動型錯体の生成と付加反応の機構を検討した。溶媒にアルコールを用いて反応を行った結果、p-PDA のみでは 0.1M もの高濃度において認められたエキシマー発光が炭化水素鎖の導入により、 $10^{-4} \sim 10^{-5} M$ の低濃度でも認められることを見出している。これは発色団同志がアルキル鎖により基底状態でも近接相互作用を示す結果であるという結論を得ている。

審 査 の 結 果 の 要 旨

著者は、熱反応では物性の物理的性質や化学反応性を左右する、弱い分子間相互作用を光化学反応の研究に拡張して、分子間の電荷移動を伴う電荷移動錯体形成に着目し研究を進めている。分子による光吸収とそれに伴う励起状態生成、電荷移動錯体の生成が重要な働きを行い、生じた励起錯体からの蛍光スペクトルの時間減衰を測定することにより、その存在と光化学反応に及ぼす影響についての研究を行い成果を挙げている。特に、ヘキサメチルベンゼン- O_2 系においては直接光反応では励起錯体の生成は観測が不可能であるが、光増感剤を用いると接触電荷移動対の光照射では観測されないラジカルイオンが検出され、ヘキサメチルベンゼンのカチオンラジカル、ベンジル型カチオンラジカルの生成を伴う新しい反応形体の存在を明らかにした。また p-PDA (フェニレンジアクリル酸エステル) の光反応を PVA に組み込んだポリマー系と、アルキル鎖の両端に固定した反応系を用い、レーザー光照射による環化付加反応において電荷移動型錯体の生成と減衰が吸収スペクトルと蛍光スペクトルの観測により認められること、溶液状態と結晶状態の光反応の挙動が溶媒やポリマーへの p-PDA の導入率、炭化水素置換体の場合は炭素鎖により異なることを見出しており、光反応においても分子間の弱い相互作用が重要な役割をする事を明らかにした点は高く評価される。

よって、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。